

10/501188

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 7 月 24 日 (24.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/060179 A1

(51) 国際特許分類: C23C 2/06, 2/26, C22C 18/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00071

(22) 国際出願日: 2003 年 1 月 8 日 (08.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-2486 2002 年 1 月 9 日 (09.01.2002) JP
特願2002-170509 2002 年 6 月 11 日 (11.06.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).

鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 末宗 義広 (SUEMUNE, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県君津市 君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 畑中 英利 (HATANAKA, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県君津市 君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 三宅 豪 (MIYAKE, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県君津市 君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本田 和彦 (HONDA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県君津市 君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 高橋 彰 (TAKAHASHI, Akira) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県君津市 君津 1 番地 新日本製

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ZINC-PLATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE AFTER COATING AND CLARITY OF COATING THEREON

(54) 発明の名称: 塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板

(57) Abstract: A zinc alloy plated steel sheet, characterized in that it comprises a steel sheet and, applied thereon, a metal plating having a composition in mass %: Mg: 1 to 10 %, Al: 2 to 19 %, Si: 0.001 to 2 %, the other elements except zinc: 0.5 % in total, and balance: Zn, and satisfies a $R_a \leq 1.0 \mu m$, wherein R_a represents an average roughness on a center line, and a $W_{CA} \leq 0.8 \mu m$ wherein W_{CA} represents a filtered center line waviness; and the zinc alloy plated steel sheet which has a metal plating further comprising one or more of the following elements: Ca: 0.01 to 0.5 %, Be: 0.01 to 0.2 %, Ti: 0.0001 to 0.2 %, Cu: 0.1 to 10 %, Ni: 0.001 to 0.2 %, Co: 0.01 to 0.3 %, Cr: 0.0001 to 0.2 %, and Mn: 0.01 to 0.5 %. The zinc alloy plated steel sheet is excellent in the corrosion resistance after coating and the clarity of a coating applied thereon.

[続葉有]

WO 03/060179 A1



(57) 要約:

優れた塗装後耐食性および塗装鮮映性を達成できるめっき鋼板を提供することを目的とするもので、鋼板の表面に、Mg : 1 ~ 10質量%、Al : 2 ~ 19質量%、Si : 0.001 ~ 2 質量% を含有し、これらの元素以外の他の元素の総量を 0.5質量% 以下に抑制し、残部がZnよりなるZn合金めっき鋼板の中心線平均粗さRaが $Ra \leq 1.0 \mu m$ 、且つろ波うねり曲線 W_{cA} が $W_{cA} \leq 0.8 \mu m$ であることを特徴とするめっき鋼板に、さらにCa : 0.01 ~ 0.5質量%、Be : 0.01 ~ 0.2質量%、Ti : 0.0001 ~ 0.2質量%、Cu : 0.1 ~ 10質量%、Ni : 0.001 ~ 0.2質量%、Co : 0.01 ~ 0.3質量%、Cr : 0.0001 ~ 0.2質量%、Mn : 0.01 ~ 0.5質量%の一種または二種以上を添加させることにより塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れためっき鋼板を製造する。

明 細 書

塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板

技術分野

本発明は、めっき鋼板に係わり、更に詳しくは優れた塗装後耐食性と塗装鮮映性を有し、種々の用途、例えば、家電用や自動車用、建材用鋼板として適用できるめっき鋼板に関するものである。

背景技術

耐食性の良好なめっき鋼板として最も使用されるものに亜鉛系めっき鋼板がある。この亜鉛系めっき鋼板は自動車、家電、建材分野など種々の製造業において使用されており、耐食性、意匠性の観点からその多くは塗装して使用されている。

こうした亜鉛系めっき鋼板の耐食性を向上させることを目的として本発明者らは、特許第 3179446号公報において溶融Zn-Al-Mg-Siめっき鋼板を提案した。また、本発明者らは特開2000-064061号公報において、この溶融Zn-Al-Mg-Siめっき鋼板にCa、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnの一種又は二種以上を添加することにより、更に耐食性の優れた塗装鋼板が得られることを明らかにした。

また、特開2001-295015号公報においては、溶融Zn-Al-Mgめっき鋼板にTi、B、Siを添加することにより表面外観が良好になることが記載されている。

しかしながら、上述の先行技術及びその他これまで開示されためっき鋼板では、加工後に塗装されて使用される場合の耐食性や塗装鮮映性が必ずしも十分に確保されているとは言えない。

発明の開示

本発明は、上記問題点を解決して、塗装後耐食性及び塗装鮮映性が優れためっき鋼板を提供することを目的とするものである。本発明者らは、塗装後耐食性及び塗装鮮映性が優れためっき鋼板の開発について鋭意研究を重ねた結果、質量%で、Mg : 1 ~ 10%、Al : 2 ~ 19%、Si : 0.001 ~ 2% を含有する亜鉛めっき層を有する鋼板の中心線平均粗さRaを $Ra \leq 1.0$ 、且つ、ろ波うねり曲線 W_{CA} を $W_{CA} \leq 0.8$ に制御することにより塗装鮮映性が向上することを見いだし、更に、この亜鉛めっき層中にCa、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnから選ばれる一種又は二種以上を添加し、その添加量を最適化することにより、塗装後耐食性が更に向上することを見い出して本発明に至った。即ち、本発明の要旨とするところは、以下のとおりである。

(1) 鋼板の表面に、質量%で、Mg : 1 ~ 10%、Al : 2 ~ 19%、Si : 0.001 ~ 2% を含有し、残部がZn及び不可避免の不純物よりなる亜鉛めっき層を有する鋼板の中心線平均粗さRaが $Ra \leq 1.0 \mu m$ 、且つろ波うねり曲線 W_{CA} が $W_{CA} \leq 0.8 \mu m$ であることを特徴とする塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

(2) 前記(1)に記載の亜鉛めっき鋼板のめっき層に、更に、質量%で、Ca : 0.01 ~ 0.5%、Be : 0.01 ~ 0.2%、Ti : 0.0001 ~ 0.2%、Cu : 0.1 ~ 10%、Ni : 0.001 ~ 0.2%、Co : 0.01 ~ 0.3%、Cr : 0.0001 ~ 0.2%、Mn : 0.01 ~ 0.5% から選ばれる一種又は二種以上を含有することを特徴とする塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

(3) めっき層が〔Al/Zn/Zn₂ Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Mg₂ Si相〕と〔Zn₂ Mg相〕及び〔Zn相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする前記(1)、又は、(2)の何れかに記載の塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

(4) めっき層が〔Al/Zn/Zn₂ Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Mg₂ Si相〕と〔Zn₂ Mg相〕及び〔Al相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする前記(1)、又は、(2)の何れかに記載の塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

(5) めっき層が〔Al/Zn/Zn₂ Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Mg₂ Si相〕と〔Zn₂ Mg相〕及び〔Zn相〕、〔Al相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする前記(1)、又は、(2)の何れかに記載の塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

(6) めっき層が〔Al/Zn/Zn₂ Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Mg₂ Si相〕と〔Zn相〕及び〔Al相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする前記(1)、又は、(2)の何れかに記載の塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の亜鉛めっき鋼板は、Mg：1～10質量%、Al：2～19質量%、Si：0.001～2質量%を含有する亜鉛めっき鋼板の中心線平均粗さRa（JIS B0601規格）が $Ra \leq 1.0 \mu m$ 、且つ、ろ波うねり曲線 W_{cA} （JIS B0601規格）が $W_{cA} \leq 0.8 \mu m$ であることを特徴とする亜鉛めっき鋼板である。

Mgの含有量を1～10質量%に限定した理由は、1質量%未満では耐食性を向上させる効果が不十分であるためであり、10質量%を超えると亜鉛めっき層が脆くなって密着性が低下するためである。

Alの含有量を2～19質量%に限定した理由は、2質量%未満では亜鉛めっき層が脆くなって密着性が低下するためであり、19質量%を超えると耐食性を向上させる効果が認められなくなるためである。

Siの含有量を0.001～2質量%に限定した理由は、0.001質量%未満では亜鉛めっき中のAlと鋼板中のFeが反応し亜鉛めっき層が脆くなって密着性が低下するためであり、2質量%を超えると密着性を向上させる効果が認められなくなるためである。

Raを $1.0\mu\text{m}$ 以下に限定した理由は、 $1.0\mu\text{m}$ を超えると塗装後鮮映性が劣化するためである。 W_{CA} を $0.8\mu\text{m}$ 以下に限定した理由は、 $0.8\mu\text{m}$ を超えると塗装後鮮映性が劣化するためである。Ra、 W_{CA} 共小さいほど塗装鮮映性は向上するため下限は特に限定しないが、 $Ra0.01\mu\text{m}$ 以下、 $W_{CA}0.01\mu\text{m}$ 以下を工業的に安定製造することはかなり困難である。

本発明において、めっき表面に粗度を付与する方法については特に限定するところはなく、 $Ra\leq 1.0\mu\text{m}$ 、 $W_{CA}\leq 0.8\mu\text{m}$ が確保されていれば良い。例えば、レーザーダル加工や放電ダル加工を利用して、 $Ra\leq 1.0\mu\text{m}$ 、 $W_{CA}\leq 0.8\mu\text{m}$ に調整されたロールを使用したスキンプス圧延等が利用できる。

更に塗装後耐食性を一層向上させるため、Ca、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnから選ばれる一種又は二種以上の元素を添加する。これらの元素を添加し、塗装後耐食性が向上する理由は、

1. 亜鉛めっき層表面が微細凹凸を呈することにより塗膜に対する投錨効果が増加する、
2. 元素の添加により亜鉛めっき中に微細なマイクロセルが形成され化成皮膜との反応性、密着性を向上させる、
3. 元素の添加により亜鉛めっき層の腐食生成物を安定化させ、塗膜の下でのめっき層の腐食を遅くする、

と考えられる。

塗装後耐食性を一層向上させる効果は、Ca、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnにおいて、各々0.01質量%、0.01質量%、0.0001質量%、

0.1質量%、0.001質量%、0.01質量%、0.0001質量%、0.01質量%以上で顕著に現れるため、各々の値を下限值とする。

一方、添加量が多くなるとめっき後の外観が粗雑になり、例えば、ドロス、酸化物の付着などにより外観不良が発生するため、各元素の上限は、Ca、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnにおいて、各々0.5質量%、0.2質量%、0.2質量%、1.0質量%、0.2質量%、0.3質量%、0.2質量%、0.5質量%とした。

また、Ca、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnから選ばれる一種又は二種以上の元素の添加はめっき結晶の微細化にも効果があるため、表面粗度を低下させ、塗装鮮映性の向上にも寄与していると考えられる。

亜鉛めっき層中には、これ以外にFe、Sb、Pb、Snを単独あるいは複合で0.5質量%以内含有しても良い。また、P、B、Nb、Biや3族元素を合計で0.5質量%以下含有しても本発明の効果を損なわず、その量によっては更に成形性が改善される等好ましい場合もある。

本発明において、更に耐食性の良い亜鉛めっき鋼板を得るためには、更に、Si、Al、Mgの添加量を多くして、亜鉛めっき層の凝固組織中に $[Mg_2 Si相]$ が混在した金属組織を有することが望ましい。Al、Mg、Siの添加量を多くし、めっき層の凝固組織中に $[Mg_2 Si相]$ が混在した金属組織を作製することにより、更に耐食性を向上させることが可能となる。そのためにはMgの含有量を2質量%以上、Alの含有量を4質量%以上とすることが好ましい。

本発明におけるめっき組成は主にZn-Mg-Al-Siの四元系合金であるがAl、Mgの量が比較的少量である場合、凝固初期はZn-Siの二元系合金に類似した挙動を示しSi系の初晶が晶出する。その後、今度は残ったZn-Mg-Alの三元系合金に類似した凝固挙動を示す。即

ち、初晶して〔Si相〕が晶出した後、〔Al/Zn/Zn₂ Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Zn相〕、〔Al相〕、〔Zn₂ Mg相〕の1つ以上を含む金属組織ができる。

また、Al、Mgの量がある程度増加すると、凝固初期はAl-Mg-Siの三元系合金に類似した挙動を示し、Mg₂ Si系の初晶が晶出し、その後、今度は残ったZn-Mg-Alの三元系合金に類似した凝固挙動を示す。即ち、初晶として〔Mg₂ Si相〕が晶出した後、〔Al/Zn/Zn₂ Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Zn相〕、〔Al相〕、〔Zn₂ Mg相〕の1つ以上を含む金属組織ができる。

ここで、〔Si相〕とは、めっき層の凝固組織中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、例えばZn-Siの二元系平衡状態図における初晶Siに相当する相である。実際には少量のAl固溶していることもあり、状態図で見る限りZn、Mgは固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔Si相〕はめっき中では顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

また、〔Mg₂ Si相〕とは、めっき層の凝固組織中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、例えばAl-Mg-Siの三元系平衡状態図における初晶Mg₂ Siに相当する相である。状態図で見る限りZn、Alは固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔Mg₂ Si相〕はめっき中では顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

また、〔Al/Zn/Zn₂ Mgの三元共晶組織〕とは、Al相と、Zn相と、金属間化合物Zn₂ Mg相との三元共晶組織であり、この三元共晶組織を形成しているAl相は例えば、Al-Zn-Mgの三元系平衡状態図における高温での「Al''相」（Znを固溶するAl固溶体であり、少量のMgを含む）に相当するものである。この高温でのAl''相は常温では通常は微細なAl相と微細なZn相に分離して現れる。また、該三元共

晶組織中のZn相は少量のAlを固溶し、場合によっては更に少量のMgを固溶したZn固溶体である。該三元共晶組織中のZn₂ Mg相は、Zn-Mgの二元系平衡状態図のZn：約84質量%の付近に存在する金属間化合物相である。状態図で見る限りそれぞれの相にはSiが固溶しているかいないか、固溶していても極微量であると考えられるがその量は通常の分析では明確に区別できないため、この3つの相からなる三元共晶組織を本明細書では〔Al/Zn/Zn₂ Mgの三元共晶組織〕と表す。

また、〔Al相〕とは、前記の三元共晶組織の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、これは例えばAl-Zn-Mgの三元系平衡状態図における高温での「Al''相」（Znを固溶するAl固溶体であり、少量のMgを含む）に相当するものである。この高温でのAl''相はめっき浴のAlやMg濃度応じて固溶するZn量やMg量が相違する。この高温でのAl''相は常温では通常は微細なAl相と微細なZn相に分離するが、常温で見られる島状の形状は高温でのAl''相の形骸を留めたものであると見て良い。状態図で見る限りこの相にはSiが固溶しているかいないか、固溶していても極微量であると考えられるが通常の分析では明確に区別できないため、この高温でのAl''相（Al初晶と呼ばれる）に由来し且つ形状的にはAl''相の形骸を留めている相を本明細書では〔Al相〕と呼ぶ。この〔Al相〕は前記の三元共晶組織を形成しているAl相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

また、〔Zn相〕とは、前記の三元共晶組織の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、実際には少量のAlさらには少量のMgを固溶していることもある。状態図で見る限りこの相にはSiが固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔Zn相〕は前記の三元共晶組織を形成しているZn相とは顕微鏡観察

において明瞭に区別できる。

また、 $[\text{Zn}_2 \text{ Mg相}]$ とは、前記の三元共晶組織の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、実際には少量のAlを固溶していることもある。状態図で見る限りこの相にはSiが固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この $[\text{Zn}_2 \text{ Mg相}]$ は前記の三元共晶組織を形成している $\text{Zn}_2 \text{ Mg相}$ とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

本発明において、 $[\text{Si相}]$ の晶出は耐食性向上に特に影響を与えないが、 $[\text{初晶Mg}_2 \text{ Si相}]$ の晶出は耐食性向上に明確に寄与する。これは $\text{Mg}_2 \text{ Si}$ が非常に活性であることに由来し、腐食環境で水と反応して分解し、 $[\text{Al/Zn/Zn}_2 \text{ Mgの三元共晶組織}]$ の素地中に $[\text{Zn相}]$ 、 $[\text{Al相}]$ 、 $[\text{Zn}_2 \text{ Mg相}]$ の1つ以上を含む金属組織を犠牲防食すると共に、できたMgの水酸化物が保護性の皮膜を形成し、それ以上の腐食の進行を抑制するためであると考えられる。

また、 Zn-Mg-Al-Si の四元系合金にCa、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnを一種又は二種以上添加すると、一部は固溶し、一部はZn、Al、Mgや添加した元素同士で金属間化合物を作ると考えられるが、本発明の範囲の添加量では、その形態を通常分析法で明確に区別することが困難であるため特に規定はしない。

めっきの付着量については特に制約は設けないが、耐食性の観点から 10 g/m^2 以上、加工性の観点から 350 g/m^2 以下であることが望ましい。

本発明において、めっき鋼板の製造方法については特に限定するところはなく、通常は無酸化炉方式の熔融めっき法が適用できる。下層としてNiプレめっきを施す場合も通常行われているプレめっき方法を適用すればよく、プレNiめっきを施した後、無酸化あるいは還元雰囲気中で急速低温加熱を行い、そののちに熔融めっきを行う

方法等が好ましい。実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例 1

まず、厚さ 0.8mmの冷延鋼板を準備し、これに400～500℃で浴中の添加元素量を変化させたZn合金めっき浴で3秒溶融めっきを行い、N₂ワイピングでめっき付着量を70 g / m² に調整し、粗度を変化させたロールでスキンプラス圧延を行った。得られためっき鋼板のめっき組成と表面粗度を表1に示す。

Ra、W_{CA}は表面粗さ形状測定機（株式会社東京精密製）を使用し、以下の測定条件で測定した。粗度測定は任意の3ヶ所を行い、その平均値を使用した。

測定子：触針先端 5 μmR

測定長さ：25mm

カットオフ：0.8mm

駆動速度：0.3mm / s

フィルタ：2 CRフィルタ

塗装鮮映性は、めっき鋼板を 150×70mmに切断し、化成処理、塗装を行った後、写像鮮明度測定器（スガ試験機株式会社製）を使用して評価した。化成処理はりん酸亜鉛処理を2 g / m² 行い、塗装はカチオン電着塗装20 μm、ポリエステル系の中塗り、上塗り塗装をそれぞれ35 μm行った。塗装後の鮮映性はNSICを測定し、以下に示す評点づけで判定した。評点は3を合格とした。

3：85以上

2：70以上85未満

1：70以下

評価結果を表1に示す。

番号3、4、5、8、11、14、17、20、23、26、29は表面粗度が

本発明の範囲外であるため塗装鮮映性が不合格となった。これら以外はいずれも良好な塗装鮮映性を示した。

表 1

番号	溶融Znめっき層組成 (mass%)											表面粗度		鮮映性	備考
	Mg	Al	Si	Ca	Be	Ti	Cu	Ni	Co	Cr	Mn	Ra	W _{co}		
1	3	11	0.15									0.35	0.42	3	本発明例
2	3	11	0.15									0.98	0.77	3	"
3	3	11	0.15									1.21	1.06	2	比較例
4	3	11	0.15									1.10	0.73	2	"
5	3	11	0.15									0.88	0.91	2	"
6	3	11	0.15	0.05								0.55	0.49	3	本発明例
7	3	11	0.15	0.05								0.95	0.78	3	"
8	3	11	0.15	0.05								1.32	1.13	2	比較例
9	3	11	0.15		0.03							0.47	0.64	3	本発明例
10	3	11	0.15		0.03							0.96	0.77	3	"
11	3	11	0.15		0.03							1.27	1.08	2	比較例
12	3	11	0.15			0.03						0.39	0.45	3	本発明例
13	3	11	0.15			0.03						0.92	0.76	3	"
14	3	11	0.15			0.03						1.40	1.12	2	比較例
15	3	11	0.15				0.31					0.43	0.51	3	本発明例
16	3	11	0.15				0.31					0.97	0.78	3	"
17	3	11	0.15				0.31					1.27	1.15	2	比較例
18	3	11	0.15					0.03				0.57	0.63	3	本発明例
19	3	11	0.15					0.03				0.96	0.78	3	"
20	3	11	0.15					0.03				1.27	1.09	2	比較例
21	3	11	0.15						0.04			0.41	0.53	3	本発明例
22	3	11	0.15						0.04			0.96	0.77	3	"
23	3	11	0.15						0.04			1.28	1.17	2	比較例
24	3	11	0.15							0.03		0.52	0.46	3	本発明例
25	3	11	0.15							0.03		0.97	0.78	3	"
26	3	11	0.15							0.03		1.33	1.15	2	比較例
27	3	11	0.15								0.03	0.38	0.44	3	本発明例
28	3	11	0.15								0.03	0.93	0.78	3	"
29	3	11	0.15								0.03	1.41	1.11	2	比較例
30	4	8	0.25									0.38	0.43	3	本発明例
31	5	10	0.3									0.45	0.57	3	"
32	6	4	0.12									0.52	0.61	3	"
33	5	15	1.5									0.64	0.49	3	"
34	1	2	0.06									0.76	0.52	3	"
35	3	19	0.5									0.81	0.60	3	"
36	3	6	0.005									0.39	0.42	3	"
37	3	11	0.15			0.0002						0.44	0.56	3	"
38	3	11	0.15					0.003				0.57	0.61	3	"
39	3	11	0.15							0.0003		0.51	0.48	3	"

実施例 2

まず、厚さ 0.8mmの冷延鋼板を準備し、これに400～500℃で浴中の添加元素量を変化させたZn合金めっき浴で3秒溶融めっきを行い、N₂ワイピングでめっき付着量を70 g / m² に調整し、粗度の低いロールでスキンプラス圧延を行い、めっき鋼板の中心線平均粗さRaをRa ≤ 1.0、且つ、ろ波うねり曲線W_{CA}をW_{CA} ≤ 0.8 に制御した。得られためっき鋼板のめっき組成を表2及び表3に示す。

以上の様にして作製しためっき鋼板を200×200mm切断し、ポンチ径 100mmφの球頭を使用して35mm張り出した後、化成処理、塗装を行い、耐食性を評価した。化成処理はりん酸亜鉛処理を2 g / m² 行い、塗装はカチオン電着塗装20 μ m、ポリエステル系の中塗り、上塗り塗装をそれぞれ35 μ m行った。

更に作製した塗装鋼板にカッターナイフで地鉄に達するカット疵を付与し、SST 4 hr → 乾燥 2 hr → 湿潤 2 hrを1サイクルとするCCTを120サイクル行った。評価は腐食試験後の疵部のテープ剥離試験を行い、剥離した塗膜の長さに従って、以下に示す評点づけで判定した。評点は4以上を合格とした。

5 : 5 mm未満

4 : 5 mm以上10mm未満

3 : 10mm以上20mm未満

2 : 20mm以上30mm未満

1 : 30mm以上

塗装鮮映性は、めっき鋼板を150×70mmに切断し、化成処理、塗装を行った後、写像鮮明度測定器（スガ試験機株式会社製）を使用して評価した。化成処理はりん酸亜鉛処理を2 g / m² 行い、塗装はカチオン電着塗装20 μ m、ポリエステル系の中塗り、上塗り塗装をそれぞれ35 μ m行った。塗装後の鮮映性はNSICを測定し、以下に

示す評点づけで判定した。評点は3以上を合格とした。

3 : 85以上

2 : 70以上85未満

1 : 70以下

評価結果を表2及び表3に示す。

番号56、60はめっき層中のCa、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnが本発明の範囲外であるため塗装後耐食性が不合格となった。番号57はめっき層中のMg、Al、Si、Ca、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnが本発明の範囲外であるため塗装後耐食性が不合格となった。番号58はめっき層中のAlが本発明の範囲外であるため塗装後耐食性が不合格となった。番号59はめっき層中のMg、Si、Ca、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mnが本発明の範囲外であるため塗装後耐食性が不合格となった。これら以外はいずれも良好な塗装後耐食性と塗装鮮映性を示した。

表 2

番号	溶融Znめっき層組成 (mass%)											表面粗度		塗装後 耐食性	鮮映性	備考
	Mg	Al	Si	Ca	Be	Ti	Cu	Ni	Co	Cr	Mn	Ra	W _{ca}			
1	3	11	0.15	0.05								0.7	0.6	5	3	本発明例
2	3	11	0.15		0.03							0.7	0.6	5	3	"
3	3	11	0.15			0.03						0.7	0.6	5	3	"
4	3	11	0.15			0.01						0.7	0.6	5	3	"
5	3	11	0.15			0.05						0.7	0.6	5	3	"
6	3	11	0.15				0.31					0.7	0.6	5	3	"
7	3	11	0.15					0.03				0.7	0.6	5	3	"
8	3	11	0.15					0.01				0.7	0.6	5	3	"
9	3	11	0.15					0.08				0.7	0.6	5	3	"
10	3	11	0.15						0.04			0.7	0.6	5	3	"
11	3	11	0.15						0.01			0.7	0.6	5	3	"
12	3	11	0.15						0.05			0.7	0.6	5	3	"
13	3	11	0.15							0.03		0.7	0.6	5	3	"
14	3	11	0.15							0.01		0.7	0.6	5	3	"
15	3	11	0.15								0.03	0.7	0.6	5	3	"
16	3	11	0.15								0.01	0.7	0.6	5	3	"
17	3	11	0.15								0.1	0.7	0.6	5	3	"
18	3	11	0.15	0.02	0.02							0.7	0.6	5	3	"
19	3	11	0.15	0.02		0.02						0.7	0.6	5	3	"
20	3	11	0.15	0.02			0.2					0.7	0.6	5	3	"
21	3	11	0.15	0.02				0.02				0.7	0.6	5	3	"
22	3	11	0.15	0.02					0.02			0.7	0.6	5	3	"
23	3	11	0.15	0.02						0.02		0.7	0.6	5	3	"
24	3	11	0.15	0.02							0.02	0.7	0.6	5	3	"
25	3	11	0.15		0.02	0.02						0.7	0.6	5	3	"
26	3	11	0.15		0.02		0.2					0.7	0.6	5	3	"
27	3	11	0.15		0.02			0.02				0.7	0.6	5	3	"
28	3	11	0.15		0.02				0.02			0.7	0.6	5	3	"
29	3	11	0.15		0.02					0.02		0.7	0.6	5	3	"
30	3	11	0.15		0.02						0.02	0.7	0.6	5	3	"
31	3	11	0.15			0.02	0.2					0.7	0.6	5	3	"
32	3	11	0.15			0.02		0.02				0.7	0.6	5	3	"
33	3	11	0.15			0.02			0.02			0.7	0.6	5	3	"

表 3

番号	溶融Znめっき層組成 (mass%)											表面粗度		塗装後	鮮映性	備考
	Mg	Al	Si	Ca	Be	Ti	Cu	Ni	Co	Cr	Mn	Ra	W _{ca}	耐食性		
34	3	11	0.15			0.02				0.02		0.7	0.6	5	3	本発明例
35	3	11	0.15			0.02					0.02	0.7	0.6	5	3	"
36	3	11	0.15				0.2	0.02				0.7	0.6	5	3	"
37	3	11	0.15				0.2		0.02			0.7	0.6	5	3	"
38	3	11	0.15				0.2			0.02		0.7	0.6	5	3	"
39	3	11	0.15				0.2				0.02	0.7	0.6	5	3	"
40	3	11	0.15					0.02	0.02			0.7	0.6	5	3	"
41	3	11	0.15					0.02		0.02		0.7	0.6	5	3	"
42	3	11	0.15					0.02			0.02	0.7	0.6	5	3	"
43	3	11	0.15						0.02	0.02		0.7	0.6	5	3	"
44	3	11	0.15						0.02		0.02	0.7	0.6	5	3	"
45	3	11	0.15							0.02	0.02	0.7	0.6	5	3	"
46	3	11	0.15	0.02	0.02			0.02				0.7	0.6	5	3	"
47	3	11	0.15					0.02	0.02		0.02	0.7	0.6	5	3	"
48	3	11	0.15		0.02		0.2			0.02		0.7	0.6	5	3	"
49	3	11	0.15	0.02		0.02			0.02			0.7	0.6	5	3	"
50	3	11	0.15	0.02	0.02	0.02	0.2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.7	0.6	5	3	"
51	4	8	0.25			0.02	0.2				0.02	0.7	0.6	5	3	"
52	5	10	0.3	0.02			0.2			0.02		0.7	0.6	5	3	"
53	6	4	0.12		0.02				0.02		0.02	0.7	0.6	4	3	"
54	5	15	1.5			0.02		0.02		0.02		0.7	0.6	4	3	"
55	1	2	0.06		0.02			0.02	0.02			0.7	0.6	4	3	"
56	3	11	0.15									0.4	0.4	3	3	比較例
57	0	0.2	0									0.7	0.6	1	3	"
58	3	20	0.6					0.02				0.7	0.6	3	3	"
59	0.1	5	0									0.7	0.6	2	3	"
60	3	6	0.005									0.7	0.6	3	3	比較例
61	3	11	0.15			0.0002						0.7	0.6	4	3	本発明例
62	3	11	0.15					0.003				0.7	0.6	4	3	"
63	3	11	0.15							0.0003		0.7	0.6	4	3	"
64	3	11	0.15			0.0002		0.003				0.7	0.6	4	3	"
65	3	11	0.15			0.0002				0.0003		0.7	0.6	4	3	"
66	3	11	0.15					0.003		0.0003		0.7	0.6	4	3	"

実施例 3

まず、厚さ 0.8mmの冷延鋼板を準備し、これに400～600℃浴中のMg量、Al量、Si量と添加元素量を変化させたZn合金めっき浴でを変化させためっき浴で3秒溶融めっきを行い、N₂ワイピングでめっき付着量を70 g/m²に調整した。得られためっき鋼板のめっき層中組成を表4～6に示す。また、めっき鋼板を断面からSEMで観察

しめっき層の金属組織を観察した結果を同じく表 4 ～ 6 に示す。

以上の様にして作製しためっき鋼板を200×200mm切断し、ポンチ径 100mmφの球頭を使用して35mm張り出し後、化成処理、塗装を行い、耐食性を評価した。化成処理はりん酸亜鉛処理を2 g / m² 行い、塗装はウレタン系粉体塗装を70 μ m行った。

更に作製した塗装鋼板にカッターナイフで地鉄に達するカット疵を付与し、SSTを500時間行った。評価は腐食試験後の疵部のテープ剥離試験を行い、剥離した塗膜の長さに従って、以下に示す評点づけで判定した。評点は3以上を合格とした。

5 : 5 mm未満

4 : 5 mm以上10mm未満

3 : 10mm以上20mm未満

2 : 20mm以上30mm未満

1 : 30mm以上

評価結果を表 4 ～ 6 に示す。

番号97、98、104、106、109はめっき層中のMg、Al、Si、Ca、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、MnとMg₂ Siが本発明の範囲外であるため塗装後耐食性が不合格となった。これら以外はいずれも良好な塗装後耐食性を示したが、めっき層中にMg₂ Siを含有するものは特に良好な耐食性を示した。

表 4

番号	溶融Znめっき層組成 (mass%)											Si相	Mg ₂ Si相	三元共晶	Al相	Zn相	MgZn ₂ 相	耐食性 評点	備考
	Mg	Al	Si	Ca	Be	Ti	Cu	Ni	Co	Cr	Mn								
1	1	2	0.06	0.05								○		○		○		4	本 発 明 例
2	1	19	0.6	0.05								○		○	○			4	
3	3	5	0.15	0.05									○	○	○	○		5	
4	4	8	0.25	0.05									○	○	○	○	○	5	
5	5	10	0.3	0.05									○	○	○	○	○	5	
6	5	15	0.45	0.05									○	○	○		○	5	
7	5	15	1.5	0.05									○	○	○		○	5	
8	6	2	0.06	0.05								○		○		○	○	4	
9	6	4	0.12	0.05									○	○		○	○	5	
10	10	2	0.06	0.05								○		○		○	○	4	
11	10	10	0.3	0.05									○	○	○		○	5	
12	3	6	0.1	0.05									○	○	○	○		5	
13	1	2	0.06		0.03							○		○		○		4	
14	1	19	0.6		0.03							○		○	○			4	
15	3	5	0.15		0.03								○	○	○	○		5	
16	4	8	0.25		0.03								○	○	○	○	○	5	
17	5	10	0.3		0.03								○	○	○	○	○	5	
18	5	15	0.45		0.03								○	○	○		○	5	
19	5	15	1.5		0.03								○	○	○		○	5	
20	6	2	0.06		0.03							○		○		○	○	4	
21	6	4	0.12		0.03								○	○		○	○	5	
22	10	2	0.06		0.03							○		○		○	○	4	
23	10	10	0.3		0.03								○	○	○		○	5	
24	3	6	0.1		0.03								○	○	○	○		5	
25	1	2	0.06			0.03						○		○		○		4	
26	1	19	0.6			0.03						○		○	○			4	
27	3	5	0.15			0.03							○	○	○	○		5	
28	4	8	0.25			0.03							○	○	○	○	○	5	
29	5	10	0.3			0.03							○	○	○	○	○	5	
30	5	15	0.45			0.03							○	○	○		○	5	
31	5	15	1.5			0.03							○	○	○		○	5	
32	6	2	0.06			0.03						○		○		○	○	4	
33	6	4	0.12			0.03							○	○		○	○	5	
34	10	2	0.06			0.03						○		○		○	○	4	
35	10	10	0.3			0.03							○	○	○		○	5	
36	3	6	0.1			0.03							○	○	○	○		5	
37	1	2	0.06				0.31					○		○		○		4	
38	1	19	0.6				0.31					○		○	○			4	
39	3	5	0.15				0.31						○	○	○	○		5	
40	4	8	0.25				0.31						○	○	○	○	○	5	
41	5	10	0.3				0.31						○	○	○	○	○	5	
42	5	15	0.45				0.31						○	○	○		○	5	
43	5	15	1.5				0.31						○	○	○		○	5	
44	6	2	0.06				0.31					○		○		○	○	4	
45	6	4	0.12				0.31						○	○		○	○	5	
46	10	2	0.06				0.31					○		○		○	○	4	
47	10	10	0.3				0.31						○	○	○		○	5	
48	3	6	0.1				0.31						○	○	○	○		5	
49	1	2	0.06					0.03				○		○		○		4	
50	1	19	0.6					0.03				○		○	○			4	

表 5

番号	溶融 Znめっき層組成 (mass%)											Si 相	Mg ₂ Si 相	三元 共晶	Al 相	Zn 相	MgZn ₂ 相	耐食性 評点	備考
	Mg	Al	Si	Ca	Be	Ti	Cu	Ni	Co	Cr	Mn								
51	3	5	0.15					0.03					○	○	○	○		5	本発明例
52	4	8	0.25					0.03					○	○	○	○	○	5	"
53	5	10	0.3					0.03					○	○	○	○	○	5	"
54	5	15	0.45					0.03					○	○	○		○	5	"
55	5	15	1.5					0.03					○	○	○		○	5	"
56	6	2	0.06					0.03				○		○		○	○	4	"
57	6	4	0.12					0.03					○	○		○	○	5	"
58	10	2	0.06					0.03				○		○		○	○	4	"
59	10	10	0.3					0.03					○	○	○		○	5	"
60	3	6	0.1					0.03					○	○	○	○		5	"
61	1	2	0.06						0.04			○		○		○		4	"
62	1	19	0.6						0.04			○		○	○			4	"
63	3	5	0.15						0.04				○	○	○	○		5	"
64	4	8	0.25						0.04				○	○	○	○	○	5	"
65	5	10	0.3						0.04				○	○	○	○	○	5	"
66	5	15	0.45						0.04				○	○	○		○	5	"
67	5	15	1.5						0.04				○	○	○		○	5	"
68	6	2	0.06						0.04			○		○		○	○	4	"
69	6	4	0.12						0.04				○	○		○	○	5	"
70	10	2	0.06						0.04			○		○		○	○	4	"
71	10	10	0.3						0.04				○	○	○		○	5	"
72	3	6	0.1						0.04				○	○	○	○		5	"
73	1	2	0.06							0.03		○		○		○		4	"
74	1	19	0.6							0.03		○		○	○			4	"
75	3	5	0.15							0.03			○	○	○	○		5	"
76	4	8	0.25							0.03			○	○	○	○	○	5	"
77	5	10	0.3							0.03			○	○	○	○	○	5	"
78	5	15	0.45							0.03			○	○	○		○	5	"
79	5	15	1.5							0.03			○	○	○		○	5	"
80	6	2	0.06							0.03		○		○		○	○	4	"
81	6	4	0.12							0.03			○	○		○	○	5	"
82	10	2	0.06							0.03		○		○		○	○	4	"
83	10	10	0.3							0.03			○	○	○		○	5	"
84	3	6	0.1							0.03			○	○	○	○		5	"
85	1	2	0.06								0.03	○		○		○		4	"
86	1	19	0.6								0.03	○		○	○			4	"
87	3	5	0.15								0.03		○	○	○	○		5	"
88	4	8	0.25								0.03		○	○	○	○	○	5	"
89	5	10	0.3								0.03		○	○	○	○	○	5	"
90	5	15	0.45								0.03		○	○	○		○	5	"
91	5	15	1.5								0.03		○	○	○		○	5	"
92	6	2	0.06								0.03	○		○		○	○	4	"
93	6	4	0.12								0.03		○	○		○	○	5	"
94	10	2	0.06								0.03	○		○		○	○	4	"
95	10	10	0.3								0.03		○	○	○		○	5	"
96	3	6	0.1								0.03		○	○	○	○		5	"
97	1	2	0.06									○		○		○		2	比較例
98	1	19	0.6									○		○	○			2	"
99	3	5	0.15										○	○	○	○		3	本発明例
100	4	8	0.25										○	○	○	○	○	3	"

表 6

番号	溶解Znめっき層組成 (mass%)											Si相	Mg ₂ Si相	三元共晶	Al相	Zn相	MgZn ₂ 相	耐食性 評点	備考
	Mg	Al	Si	Ca	Be	Ti	Cu	Ni	Co	Cr	Mn								
101	5	10	0.3										○	○	○	○	○	3	本発明例
102	5	15	0.45										○	○	○		○	3	"
103	5	15	1.5										○	○	○		○	3	"
104	6	2	0.06									○		○		○	○	2	比較例
105	6	4	0.12										○	○		○	○	3	本発明例
106	10	2	0.06									○		○		○	○	2	比較例
107	10	10	0.3										○	○	○		○	3	本発明例
108	3	6	0.1										○	○	○	○		3	"
109	5	10												○	○	○	○	2	比較例
110	3	6	0.005										○	○	○	○		3	本発明例
111	1	2	0.06			0.0002						○		○		○		4	"
112	1	19	0.6			0.0002						○		○	○			4	"
113	3	5	0.15			0.0002							○	○	○	○		5	"
114	4	8	0.25			0.0002							○	○	○	○	○	5	"
115	5	10	0.3			0.0002							○	○	○	○	○	5	"
116	5	15	0.45			0.0002							○	○	○		○	5	"
117	5	15	1.5			0.0002							○	○	○		○	5	"
118	6	2	0.06			0.0002						○		○		○	○	4	"
119	6	4	0.12			0.0002							○	○		○	○	5	"
120	10	2	0.06			0.0002						○		○		○	○	4	"
121	10	10	0.3			0.0002							○	○	○		○	5	"
122	3	6	0.1			0.0002							○	○	○	○		5	"
123	1	2	0.06					0.003				○		○		○		4	"
124	1	19	0.6					0.003				○		○	○			4	"
125	3	5	0.15					0.003					○	○	○	○		5	"
126	4	8	0.25					0.003					○	○	○	○	○	5	"
127	5	10	0.3					0.003					○	○	○	○	○	5	"
128	5	15	0.45					0.003					○	○	○		○	5	"
129	5	15	1.5					0.003					○	○	○		○	5	"
130	6	2	0.06					0.003				○		○		○	○	4	"
131	6	4	0.12					0.003					○	○		○	○	5	"
132	10	2	0.06					0.003				○		○		○	○	4	"
133	10	10	0.3					0.003					○	○	○		○	5	"
134	3	6	0.1					0.003					○	○	○	○		5	"
135	1	2	0.06							0.003		○		○		○		4	"
136	1	19	0.6							0.003		○		○	○			4	"
137	3	5	0.15							0.003			○	○	○	○		5	"
138	4	8	0.25							0.003			○	○	○	○	○	5	"
139	5	10	0.3							0.003			○	○	○	○	○	5	"
140	5	15	0.45							0.003			○	○	○		○	5	"
141	5	15	1.5							0.003			○	○	○		○	5	"
142	6	2	0.06							0.003		○		○		○	○	4	"
143	6	4	0.12							0.003			○	○		○	○	5	"
144	10	2	0.06							0.003		○		○		○	○	4	"
145	10	10	0.3							0.003			○	○	○		○	5	"
146	3	6	0.1							0.003			○	○	○	○		5	"

産業上の利用可能性

本発明により、加工後に塗装されて使用される場合の耐食性及び塗装鮮映性が優れためっき鋼板を製造することが可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 鋼板の表面に、質量%で、Mg : 1 ~ 10%、Al : 2 ~ 19%、Si : 0.001 ~ 2 % を含有し、残部がZn及び不可避免的不純物よりなる亜鉛めっき層を有する鋼板の中心線平均粗さRaが $Ra \leq 1.0 \mu m$ 、且つろ波うねり曲線 W_{CA} が $W_{CA} \leq 0.8 \mu m$ であることを特徴とする塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

2. 請求項1に記載の亜鉛めっき鋼板のめっき層に、更に、質量%で、Ca : 0.01 ~ 0.5%、Be : 0.01 ~ 0.2%、Ti : 0.0001 ~ 0.2%、Cu : 0.1 ~ 10%、Ni : 0.001 ~ 0.2%、Co : 0.01 ~ 0.3%、Cr : 0.0001 ~ 0.2%、Mn : 0.01 ~ 0.5% から選ばれる一種又は二種以上を含有することを特徴とする塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

3. めっき層が〔Al/Zn/Zn₂ Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Mg₂ Si相〕と〔Zn₂ Mg相〕及び〔Zn相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする請求項1、又は、請求項2の何れかに記載の塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

4. めっき層が〔Al/Zn/Zn₂ Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Mg₂ Si相〕と〔Zn₂ Mg相〕及び〔Al相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする請求項1、又は、請求項2の何れかに記載の塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

5. めっき層が〔Al/Zn/Zn₂ Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Mg₂ Si相〕と〔Zn₂ Mg相〕及び〔Zn相〕、〔Al相〕が混在した金属組織を有することを特徴とする請求項1、又は、請求項2の何れかに記載の塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

6. めっき層が〔Al/Zn/Zn₂ Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔Mg₂ Si相〕と〔Zn相〕及び〔Al相〕が混在した金属組織を有する

ことを特徴とする請求項 1、又は、請求項 2 の何れかに記載の塗装後耐食性と塗装鮮映性に優れた亜鉛めっき鋼板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C2/06, C23C2/26, C22C18/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C2/06, C23C2/26, C22C18/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3179446 B2 (Nippon Steel Corp.), 13 April, 2001 (13.04.01), Claims & EP 1199376 A1	1, 3-6
Y	JP 2000-64061 A (Nippon Steel Corp.), 29 February, 2000 (29.02.00), Claims (Family: none)	2-6
Y	JP 7-316763 A (Kawasaki Steel Corp.), 05 December, 1995 (05.12.95), Claims; Par. Nos. [0012], [0024] (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 February, 2003 (12.02.03)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2003 (25.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C23C2/06, C23C2/26, C22C18/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C23C2/06, C23C2/26, C22C18/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 3179446 B2 (新日本製鐵株式会社) 2001.04.13, 特許請求の範囲 &EP 1199376 A1	1, 3-6
Y	JP 2000-64061 A (新日本製鐵株式会社) 2000.02.29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2-6
Y	JP 7-316763 A (川崎製鉄株式会社) 1995.12.05, 特許請求の範囲, 段落番号【0012】, 段落番号【0024】 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 12.02.03

国際調査報告の発送日

25.02.03

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 富永 泰規



4E 9832

電話番号 03-3581-1101 内線 3423